



19) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

12) **Offenlegungsschrift**
10) **DE 100 38 672 A 1**

5) Int. Cl. 7:
C 07 D 221/18
C 07 D 471/06
// C 07 D 491/052,
295/04

21) Aktenzeichen: 100 38 672.5
22) Anmeldetag: 8. 8. 2000
23) Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 38 672 A 1

71) **Anmelder:**
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE

72) **Erfinder:**
Langhals, Heinz, Prof. Dr., 85521 Ottobrunn, DE;
Süßmeier, Frank, Dipl.-Chem., 80807 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54) **Neue Fluoreszenzlabels: die Synthese von Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimiden**

57) Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimide sind, von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imiden ausgehend, in einer einstufigen Synthese über eine partielle Decarboxylierung mit Kupferpulver dargestellt worden. Diese Verbindungen sind wegen ihrer intensiven Fluoreszenz, ihrer großen Lichtechtheit und ihrer leichten Monofunktionalisierbarkeit von besonderem Interesse. Eine Fluoreszenz-Derivatisierung von Aminen und Alkoholen wird demonstriert.

BEST AVAILABLE COPY

DE 100 38 672 A 1

Beschreibung

[0001] Perylenimides sind wegen ihrer großen Lichtechtheit und ihrer große Fluoreszenzquantenausbeute [Review siehe: H. Langhals, *Heterocycles* 1995, 40, 477–500] für eine Fluoreszenz-Derivatisierung von Interesse. Eine solche Anwendung der Farbstoffe erfordert aber eine Monofunktionalisierung. Ein interessantes System sind daher die Perylen-3:4,9-tricarbonsäureimide (2), weil eine Verknüpfung leicht mit der freien Carboxylfunktion erfolgen kann. Andere Eigenschaften, dagegen, wie z. B. die Löslichkeit der Verbindungen, lassen sich dagegen grundsätzlich über den Substituenten am Imid-Stickstoffatom (R) steuern. Die Carbonsäuren 2 sind aber unbekannt.

Beschreibung

[0002] Geeignete Ausgangsmaterialien für 2 sind die Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide (1) [H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* 1991, 124, 529–535], in denen zwei Carboxylfunktionen in den stabilen Imid-Ring eingebunden und dadurch geschützt sind. Eine Decarboxylierung der Anhydrid-Funktion unter Standard-Reaktionsbedingungen [A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 2083–2094] [T. Cohen, R. W. Berninger, J. T. Wood, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 837–847] führt allerdings direkt zu den Imiden 3 [L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* 1995, 1229–1244]. Überraschenderweise ermöglicht die Umsetzung mit Kupferpulver in siedendem 3-Picolin eine schrittweise Abspaltung der Carboxylfunktionen aus dem Anhydrid-Imiden 1; siehe **Abb. 1** bzw. **Tab. 1**. Es wurde noch eine Reihe anderer Lösungsmittel getestet, die aber für die Reaktion erstaunlich weniger geeignet waren, wie 4-Picolin oder völlig unbrauchbar wie 2-Picolin oder Chinolin; siehe **Tab. 1**. Kupferpulver kann auch nicht durch CuO ersetzt werden. Eine kinetische Analyse [T. Cohen, R. W. Berninger, J. T. Wood, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 837–847] [T. Cohen, R. A. Schambach, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 3189–3191] der Decarboxylierung ergibt eindeutig eine Reaktion erster Ordnung von 1a nach 2a, und der Folgereaktion zu 3a. Die Geschwindigkeitskonstante des ersten (k_{1a-2a}) und des zweiten Schritts (k_{2a-3a}) sind $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $6.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; siehe **Abb. 1**. Die aus dem kinetischen Modell berechnete chemische Ausbeute der Reaktion beträgt 75%. Eine optimale Reaktionszeit für die Darstellung von 2a sind 1.5 h. Das Ausgangsmaterial hat dann vollständig abgereagert und braucht nicht entfernt zu werden. 3a wird chromatographisch abgetrennt.

[0003] CO_2 wurde als Reaktionsprodukt der Umsetzung von 1a nach 2a nachgewiesen und mit Natronkalk gravimetrisch quantitativ bestimmt (79% bezogen auf die isolierten Decarboxylierungsprodukte). Geringere Nebenprodukte waren das N-methylierte Bisimid 4a (9%) und das Dimethylamid 5a (2%). 4a und 5a konnten unter den Reaktionsbedingungen bei Abwesenheit von Kupferpulver nicht erhalten werden. Die Methylgruppen in 4a und 5a sind keine Fragmente des Rest R in 1a, denn die gleiche Produktverteilung wurde aus dem aromatischen Derivat 1c erhalten.

[0004] CO_2 wurde als Reaktionsprodukt von 1a nach 2a mit wässriger BaCl_2 Lösung identifiziert und gravimetrisch mit Hilfe von Natronkalk bestimmt: 79% CO_2 bezogen auf die Decarboxylierungsprodukte. Als weitere Nebenprodukte mit geringerem Anteil wurden das N-methylierte Bisimid 4a (9%) und das Dimethylamid 5a (2%) gefunden. 4a und 5a wurden unter den Reaktionsbedingungen nicht gefunden, wenn kein Kupferpulver zugesetzt war. Die Methylgruppen in 4a und 5a sind keine Fragmente des Substituenten R in 1a, sondern werden aus dem Lösungsmittel gebildet, denn das gleiche Produktverhältnis wurde von dem aromatisch substituierten Ausgangsmaterial 1c erhalten. In geringem Umfang erfolgt die Decarboxylierung unter C-C-Bindungsknüpfung, so dass in Spuren noch ein Bichromophor [H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* 1999, 341, 309–311] nachgewiesen werden kann. Insgesamt wurden 91% der Reaktionsprodukte isoliert. Die zusätzlichen Wasserstoffatome in 2, 3 und 5 resultieren nicht aus der Aufarbeitung, denn ein Zusatz von Deuteriumoxid bei der Aufarbeitung führt zu keinerlei Einbau von Deuterium in die Perylen-Kerne der Reaktionsprodukte. Wenn jedoch das Kupferpulver vor der Reaktion mit Deuteriumoxid behandelt wird (90 mg), dann wird die Verbindung 2a mit 80% Deuterium-Einbau in die peri-Positionen erhalten (MS). Alle anderen Positionen des Perylens bleiben komplett undeutert. Von dem isolierten 3a waren 18% undeutert, 57% monodeutert und 25% zweifach in der peri-Position deutert. Alle anderen Positionen des Perylen-Gerüsts waren komplett undeutert.

[0005] Die freie Carbonsäure 2 reagiert in hohen Ausbeuten mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid 6, das ein reaktives Derivat von 2 darstellt. Dieses kann ohne weitere Reinigung für die Fluoreszenz-Markierung von Alkoholen und Aminen eingesetzt werden und bildet dann stark fluoreszierende Carbonsäureester bzw. Carbonsäureamide. So reagiert z. B. 6a mit Diethylamin zu 7a oder es reagiert mit der polymeren Hydroxy-Verbindung Cellulose (Lösungsmittel DMF), so dass z. B. stark fluoreszierende, echte Färbungen erhalten werden, die mit keinem Lösungsmittel entfernt werden können. Sie können nur durch längeres Rückflusskochen mit Methanol entfernt werden (Umesterung).

[0006] Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von 2 liegt zwischen dem nur schwach strukturierten Spektrum von 3 und dem stark strukturierten Spektrum von 8; siehe **Abb. 2**. Es scheint, dass die Strukturierung der Spektren von den elektronischen Eigenschaften des Carboxyl-Substituenten abhängt: eine stark elektronenziehende Gruppe wie das Carbonsäurechlorid (6a) begünstigt die Strukturierung die in der Reihenfolge: Carbonsäure (2a), Carbonsäureamid (7a) und Wasserstoff (3a) abnimmt. Der molare Absorptionskoeffizient von 2a ist 37000. Das Fluoreszenzspektrum ist spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 84%. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Farbstoffe geeignete Reagenzien für eine Fluoreszenzmarkierung sind. Das Carbonsäurechlorid ist hierfür ein geeignetes reaktives Derivat und bildet mit Diethylamin das stark fluoreszierende Carbonsäureamid 7a ($\Phi = 92\%$); siehe **Abb. 3**. Der Methyl-ester fluoresziert ebenfalls stark ($\Phi = 87\%$).

Experimenteller Teil

Synthese der Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-carbonsäureimide (2)

[0007] Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide (0.34 mmol), Kupferpulver (130 mg, 2.0 mmol) und 3-Picolin (10 ml) wurden 1.5 h unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht (komplette Umsetzung von 1, DC-Kontrolle;

Kieselgel, Chloroform). Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure gerührt (100 ml, 2 N) und abgesaugt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet (90°C) und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform).

9-Carboxy-[N-(1-hexylheptyl)]-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a)

[0008] Ausb. 118 mg (62%) 2a als karminrotes Pulver, Schmp. 233–234°C. – R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1): 0.38. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm^{-1} (m), 2954 (s), 2856 (s), 1695 (s), 1655 (s), 1615 (m), 1593 (s), 1578 (m), 1508 (w), 1459 (w), 1353 (s), 1294 (w), 1247 (m), 1176 (w), 810 (m), 753 (m), 669 (w). – UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 509.0 nm (37400), 479.4 (31300), 458 sh (18200). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 530 nm (1), 564 (0.55).

[0009] Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 0.9610^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis-(dicarboximid) (8a) mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{Anr.}} = 484 \text{ nm}$) = 84%. – ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.83 (t, J = 6.9 Hz, 6H, 2 CH_3), 1.22 (m, 16H, CH_2), 1.87 (m, 2H, CH_2), 2.25 (m, 2H, CH_2), 5.19 (m, 1H, CH), 7.76 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 8.43–8.49 (m, 5H), 8.59 (br, 2H), 9.14 (d, J = 8.6 Hz, 1H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 120.4, 121.0, 121.8, 122.0, 123.8, 126.3, 126.8, 128.5, 128.6, 129.4, 129.6, 131.9, 132.9, 135.4, 134.2, 136.5, 162.6 (COOH). – MS (70 eV): m/z (%) = 548 (9), 547 (23) [M^+], 530 (4) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 367 (10), 366 (47), 367 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 321 (8), 320 (7), 85 (15), 83 (25), 55 (10). –

$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_4$ (547.2):

Berechnet:

C 78.95, H 6.81, N 2.56;

Gefunden:

C 78.61, H 6.90, N 2.54.

9-Carboxy-N-(1-nonyldecyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2b)

[0010] Ausb. 125 mg (59%) 2b als dunkelrotes Pulver, Schmp. 226–227°C. – R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1): 0.43. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} (br, s), 2923 (s), 2853 (s), 1697 (s), 1656 (s), 1638 (s), 1615 (m), 1592 (s), 1508 (w), 1458 (w), 1419 (w), 1354 (s), 1293 (w), 1249 (m), 1180 (m), 1124 (w), 809 (m), 749 (m), 669 (w). – UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 509 nm (35300), 479.5 (29900), 457 (sh, 16900). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 531 nm (1.00), 563 (0.57). – Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 0.97 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{Anr.}} = 484 \text{ nm}$) = 91%. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.83 (t, 6H), 1.39–1.21 (m, 28H), 1.89 (m, 2H), 2.27 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 7.68 (t, 1H, J = 8.1 Hz), 8.37–8.27 (m, 5H), 8.50 (br, 1H), 8.56 (br, 1H), 9.09 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.1, 21.6, 26.1, 28.3, 28.55, 28.58, 30.9, 31.4, 53.6, 119.8, 120.3, 120.7, 120.8, 122.0, 122.6, 125.1, 125.8, 127.3, 127.5, 128.2, 128.5, 129.9, 130.14, 130.6, 130.9, 131.8, 133.1, 134.2, 135.2, 162.9 (CO), 163.9 (CO), 169.8 (COOH). – MS (70 eV): m/z (%) = 632 (11), 631 (M^+ , 86), 614 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 4), 587 (3), 367 (9), 366 (57), 365 ($\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$, 100), 322 (7), 321 (16), 320 (4). –

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{NO}_4$ (631.3):

Berechnet:

C 79.84, H 7.82, N 2.22;

Gefunden:

C 79.15, H 7.64, N 2.13. –

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{NO}_4$:

Berechnet:

631.3662,

Gefunden:

631.3679 (MS).

9-Carboxy-N-(2,5-di-tert-butylphenyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2c)

[0011] Ausb. 110 mg (57%) 2c als hellrotes, Kristallines Pulver, Schmp. > 270°C. – R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1): 0.32. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} (br, m), 2963 (m), 1706 (s), 1664 (s), 1593 (s), 1508 (w), 1459 (w), 1411 (w), 1359 (s), 1294 (w), 1248 (m), 1201 (w), 1180 (w), 1121 (w), 812 (m), 756 (m), 735 (w). – UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 510.4 nm (36200), 480.5 (31000), 458 (sh, 17400). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 533 nm (1.00), 567 (0.55). – Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 0.92 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximide) mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{Anr.}} = 484 \text{ nm}$) = 86%. – ^1H NMR ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$): δ = 1.18 (m, 9H), 1.26 (m, 9H), 7.23 (d, 1H, J = 2.2 Hz), 7.41 (dd, 1H, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $4J = 2.4 \text{ Hz}$), 7.53 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.76 (t, 1H, J = 8.1 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.47 (2d, 2H), 8.70–8.63 (m, 4H), 8.90 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – ^{13}C NMR ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$): δ = 31.5, 31.8, 34.5, 35.6, 121.6, 122.1, 122.3, 122.8, 123.8, 125.1, 125.9, 126.3, 128.0, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.7, 130.4, 130.8, 131.6, 131.76, 132.1, 132.4, 133.8, 136.1, 137.0, 143.8, 149.8, 164.58, 164.59, 168.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 554 (3), 553 (M^+ , 7), 536 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 2), 498 (7), 497 (38), 496 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 482 (4), 481 (7), 480 (14), 452 (3). –

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ (553.2):

Berechnet:

C 80.27, H 5.64, N 2.53;

Gefunden:

C 78.38, H 5.64, N 2.53. –

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{NO}_4$:

Berechnet:

553.2253,

Gefunden:
553.2265 (MS).

N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurechlorid (4a)

[0012] N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a) (100 mg, 0.18 mmol) und Thionylchlorid (10 ml) wurden 4 h unter Rückfluss gekocht, eingedampft (eine kleine Menge Benzol kann als Schlepper zugegeben und erneut abgedampft werden, um Spuren von Thionylchlorid zu entfernen), im Feinvakuum bei 50°C getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet. 4a als dunkelroter Feststoff. – IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (m), 2925 (s), 2855 (m), 1756 (m), 1698 (s), 1655 (s), 1592 (s), 1506 (w), 1457 (w), 1409 (w), 1351 (s), 1320 (w), 1294 (w), 1245 (m), 1217 (m), 1158 (w), 1096 (w), 90 (w), 840 (w), 808 (m), 771 (m), 751 (m), 678 (w). – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ_{rel}) = 512.7 nm (1.00), 487.7 (0.82), 456 sh (0.45), 430 sh (0.19). – ^1H NMR (CDCl_3) δ = 0.83 (t, 6H), 1.37–1.23 (m, 16H), 1.87 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 7.76 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 8.47–8.39 (m, 4H), 8.64–8.57 (m, 3H), 8.77 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.7, 121.5, 121.6, 122.6, 124.0, 127.5, 126.2, 128.4, 129.5, 129.6, 129.8, 130.4, 131.9, 135.1, 135.8, 163.8, 164.8, 167.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 567 (29), 566 (25), 565 (76) [M^+], 548 (9) [M^+ -OH], 531 (7), 530 (8) [M^+ -Cl], 386 (22), 385 (50), 384 (67), 383 (100) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 350 (10), 349 (38), 348 (94) [383-Cl], 322 (10), 321 (44), 320 (33) [348-CO], 275 (8), 207 (33).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{Cl}$:

Berechnet:

565.2383,

Gefunden:

565.2394 (MS).

N'-Diethyl-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäureamid (5a)

[0013] Eine Lösung von Diethylamin (0.20 ml, 1.9 mmol) in wasserfreiem 1,4-Dioxan (5 ml) wurde zu einer Lösung von N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-carbonsäurechlorid (4a, hergestellt aus 3a, 100 mg, 0.18 mmol) in wasserfreiem 1,4-dioxan (5 ml) gegeben, 15 min bei Raumtemperatur gerührt, 15 min unter Rückfluss gekocht, abkühlen lassen und mit 2 N HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Vakuum getrocknet (KOH), durch zweifache Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform) und durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid) hochgereinigt. 5a als rote, amorphe Pulver, Schmp. 80–81°C. – R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1): 0.7. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (m), 2926 (s), 2856 (m), 1693 (s), 1653 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1506 (w), 1461 (m), 1436 (m), 1352 (s), 1319 (m), 1294 (m), 1278 (m), 1245 (m), 1214 (w), 1112 (w), 842 (w), 811 (m), 752 (m). – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 505.9 nm (35100), 480.5 (33600). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (ϵ_{rel}) = 535 nm (1.00), 568 (0.61). – Fluoreszenzquantenausbeute (c = 0.83 106 mol/l in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit Φ = 100%, λ_{exc} = 468 nm) = 92%. – ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.75 (t, 3H), 0.98 (t, 3H), 1.25–1.16 (m, 16H), 1.34 (t, 3H), 1.80 (m, 2H), 2.19 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 3.52 (br, 1H), 3.79 (br, 1H), 5.12 (m, 1H), 7.72 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.40 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.50 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 8.19 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.20 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.21 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.23 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.42 (br, 2H). – ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 13.1, 14.0, 14.4, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 39.2, 43.2, 54.4, 120.4, 120.5, 121.1, 121.86, 122.8, 123.8, 124.3, 126.4, 127.5, 127.7, 128.0, 129.5, 129.7, 129.7, 130.6, 131.0, 131.8, 136.0, 136.4, 137.4, 164.02, 165.0, 169.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 604 (10), 603 (43), 602 (100) [M^+], 586 (7), 585 (15) [M^+ -OH], 531 (4), 530 (4), 422 (11), 421 (45), 420 (79) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 419 (10), 350 (11), 349 (29), 348 (36), 322 (9), 321 (25), 320 (20).

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_3$ (602.7):

Berechnet:

C 79.70, H 7.69, N 4.65;

Gefunden:

C 78.90, H 7.84, N 4.48.

N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-methylcarboxylat

[0014] Eine gesättigte Lösung von Diazomethan in Diethylether wurde zu einer Lösung von N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid (2a) (100 mg, 0.18 mmol) in einer Mischung aus Diethylether (15 ml) und Methanol (2 ml) gegeben bis keine weitere Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde 15 min gerührt, eingedampft und durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Chloroform). Ausb. 0.85 g (83%) N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-dicarboximid-9-methylcarboxylat feine, hellrote Nadeln, Schmp. 187–188°C. – R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.32. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926 cm^{-1} (s), 2856 (m), 1715 (m), 1694 (s), 1653 (s), 1592 (s), 1507 (w), 1434 (w), 1411 (w), 1354 (s), 1295 (m), 1258 (m), 1203 (m), 1124 (w), 809 (m), 752 (m). – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 508.0 nm (38800), 479.7 (34000), 455 sh (19000). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (ϵ_{rel}) = 531 nm (1.00), 567 (0.55). – Fluoreszenzquantenausbeute (c = 1.01 · 10⁶ mol/l in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit Φ = 100%, λ_{exc} = 468 nm) = 87%. – ^1H NMR (CDCl_3): δ = 0.83 (t, 6H), 1.39–1.23 (m, 16H), 2.27 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.05 (s, 3H), 7.63 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 8.14 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.24 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 8.32–8.29 (m, 3H), 8.52 (br, 2H), 8.92 (d, 1H, J = 8.6 Hz). – ^{13}C NMR (CDCl_3) δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 52.5, 54.5, 120.7, 121.4, 121.9, 123.6, 126.2, 128.2, 128.3, 128.5, 128.5, 129.1, 129.6, 130.5, 130.9, 131.1, 131.6, 132.0, 132.5, 133.1, 135.43, 136.4, 164.0, 165.07, 167.2. – MS (70 eV): m/z (%) = 562 (13), 561 (35) [M^+], 544 (7) [M^+ -OH], 409 (3), 380 (13), 379 (100) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 348 (4), 321 (3), 320 (5). – $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{NO}_4$ (561.7):

Berechnet:

C 79.11, H 7.00, N 2.49;

Gefunden:

C 78.88, H 6.96, N 2.49.

Nebenprodukte bei der Synthese von 2a

N,N-(Dimethyl)-N'-(1-hexylheptyl)-perylene-9-carboxamid-3,4-dicarboximid (5a)

[0015] isoliert durch Säulenchromatographie (siehe oben) als rotes, amorphes Pulver, Schmp.: Erweichung ab ca. 50°C, Schmp. 94/95°C. – R_f (Kieselgel/ CH_2Cl_2): 0.04. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2855 (m), 1693 (s), 1652 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1508 (w), 1457 (w), 1390 (w), 1352 (s), 1292 (w), 1245 (w), 1109 (w), 1067 (w), 843 (w), 811 (w), 753 (w). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6H), 1.29–1.19 (m, 16H), 1.82 (m, 2H), 2.23 (m, 2H), 2.86 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 5.15 (m, 1H), 7.49 (d, 1H, $J = 7.6 \text{ Hz}$), 7.58 (t, 1H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 7.78 (d, 1H, $J = 8.2 \text{ Hz}$), 8.33 (m, 4H), (8.51 m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.23, 31.8, 32.4, 34.9, 38.8, 54.5, 120.5, 120.6, 121.4, 121.9, 122.8, 123.8, 124.9, 126.5, 127.6, 127.86, 128.1, 129.7, 129.8, 130.0, 130.6, 131.1, 131.9, 136.1, 136.5, 137.0, 164.0, 165.1, 169.9$. – UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) 505.1 nm (34900), 479.6 (33100), 457.5 (sh, 21000). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 533 nm (1), 568 (0.6). – Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit $\phi = 100\%$, $\lambda_{\text{Aem.}} = 484 \text{ nm}$) = 80%. – MS (70 eV): m/z (%) = 576 (6), 575 (28), 574 (77) [M^+], 557 (12) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 394 (10), 393 (50), 392 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 349 (15), 348 (46) [$392 - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$], 321 (15), 320 (17) [$348 - \text{CO}$], 275 (4). – $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3$ (574.7):

Berechnet:
C 79.41, H 7.37, N 4.87;
Gefunden:
C 79.20, H 7.41, N 4.91.

N-(1-Hexylheptyl)-N'-(methyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (4a)

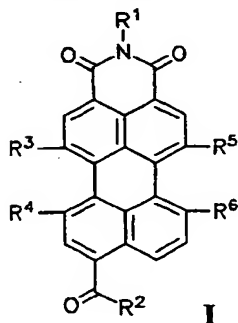
[0016] Ausb. 27 mg (9%) als rotviolette Schuppen, Schmp. > 250°C. – R_f (Kieselgel/ CHCl_3 : EtOH, 10 : 1): 0.85. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2954 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2927 (m), 2857 (m), 1698 (s), 1659 (s), 1595 (s), 1578 (m), 1440 (m), 1404 (m), 1344 (s), 1287 (m), 1248 (m), 1176 (w), 1056 (w), 851 (w), 810 (m) 744 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.84$ (t, 6H), 1.37–1.24 (m, 16H), 1.91 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 3.52 (s, 3H), 8.37 (d, 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$), 8.44 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 8.46 (d, 2H, $J = 8.1 \text{ Hz}$), 8.60 (br, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4, 54.9, 122.8, 122.8, 122.9, 123.3, 124.1, 126.0, 126.1, 129.0, 129.4, 130.9, 131.1, 131.6, 134.0, 134.4, 163.3, 164.4$. – UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 524.9 nm (83000), 488.5 (50200), 457.5 (19000). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 532 (1), 572 (0.39).

[0017] Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in CHCl_3 , Referenz N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) (8a) mit $\phi = 100\%$, $\lambda_{\text{Aem.}} = 484 \text{ nm}$) = 80%. – MS (70 eV): m/z (%) = 587 (14), 586 (34) [M^+], 569 (4) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 406 (11), 405 (48), 404 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 387 (5), 376 (4), 359 (4). – $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (586.7):

Berechnet:
C 77.79, H 6.53, N 4.77;
Gefunden:
C 77.54, H 6.54, N 4.75.

Gegenstand der Erfindung

1. Perylentricarbonsäureimid-Derivate der allgemeinen Formel I



in der R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein können. R^1 bis R^6 steht für Wasserstoff oder ein bis sechs, vorzugsweise ein bis drei, Reste wie beispielsweise isocyclische aromatischen Reste. R^1 bis R^6 bedeutet dann jeweils vorzugsweise einen mono- bis tetracyclischen, insbesondere mono- oder bicyclischen Rest, wie Phenyl, Diphenyl, Naphthyl oder Anthryl. Bedeuten R^1 bis R^6 heterocyclischen aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische Reste. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyri-

midyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranlyl, Ben-
 zimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranlyl, Benzothiofenyl, Dibenzothiofenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl,
 Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxal-
 5 yl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfoben-
 imidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazolonyl, Chi-
 nazolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyrimidinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Ben-
 zisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxa-
 zinonyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die fol-
 genden üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, die auch R^1 bis R^5 bedeuten können, wie

a) ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen oder Cycloalkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1
 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlös-
 lich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, $-OCOR^7$, $-OR^8$, $-OCOOR^9$, $-$
 $C(ON(R^{10})(R^{11}))$ oder $-OCONHR^{12}$, worin R^7 bis R^{12} Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Ha-
 15 logen, Alkyl, oder $-O$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, Wasserstoff, unsubstituiertes
 oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C_3 - bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -,
 C_{20} - und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -
 Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R^7 bis R^{12} zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R^8 bis
 R^{13} einen 5-gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder
 20 Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen,
 Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes
 Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl-, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-,
 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-
 Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl ver-
 25 zweigt, unverzweigt oder cyclisch sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und be-
 sonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Bu-
 tyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-
 Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl,
 30 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-
 Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder
 Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} .

c) Die Gruppe $-OR^{13}$, worin R^{13} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstitu-
 35 iertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{20} -, und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder He-
 teroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In
 den Definitionen von R^{13} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-
 Atome haben. Als Beispiele von R^{13} seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Bu-
 tyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-
 40 Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl,
 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-
 Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phe-
 nyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-
 dodecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloheicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel $-N(R^{14})(R^{15})$, worin R^{14} und R^{15} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele
 45 seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propyl-
 amino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-
 Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino,
 n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino,
 50 Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutyl-
 amino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino,
 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-
 Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxy-
 ethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Ace-
 55 toxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino,
 o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclo-
 dodecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloheicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Thienyl-
 amino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel $-COR^{16}$, worin R^{16} die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{16} seien
 60 genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetrame-
 thylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl,
 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-
 Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluo-
 rethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-,
 65 oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexadecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexa-
 decyl, Cycloheicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel $-N(R^{17})COR^{18}$, worin R^{17} die unter b) angegebene Bedeutung hat, R^{18} Wasserstoff, Alkyl,
 beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tet-

ramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeoicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranlylmethyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R^{16} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel $-N(R^{19})COOR^{20}$, worin R^{19} und R^{20} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen $-NHCOOCH_3$, $-NHCOOC_2H_5$, oder $-NHCOOC_6H_5$ genannt.

j) Die Gruppe der Formel $-N(R^{21})CON(R^{22})(R^{23})$, worin R^{21} , R^{22} und R^{23} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel $-NHSO_2R^{24}$, worin R^{24} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel $-SO_2R^{25}$ oder $-SOR^{26}$, worin R^{25} oder R^{26} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel $-SO_2R^{27}$, worin R^{27} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{28} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel $-CON(R^{28})(R^{29})$, worin R^{28} und R^{29} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel $-SO_2N(R^{30})(R^{31})$, worin R^{30} und R^{31} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel $-N=N-R^{32}$, worin R^{32} den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R^{32} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R^{32} seien genannt: die Acetoacetyl-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel $-OCOR^{33}$ worin R^{33} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{33} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel $-CONHR^{34}$, worin R^{34} die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R^{34} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

R^1 bis R^6 können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, $-OCOR^{35}$, $-OR^{36}$, $-OCOOR^{37}$, $-CON(R^{38})(R^{39})$ oder $-OCONHR^{40}$, worin R^{35} Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R^{36} , R^{37} und R^{40} Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C_3 - bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 , C_6 , C_{12} , C_{15} , C_{16} , C_{20} und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R^{38} und R^{39} zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R^{35} bis R^{40} einen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Ischinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} .

c) Die Gruppe $-OR^{39}$, worin R^{39} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 , C_6 , C_{12} , C_{15} , C_{16} , C_{20} , und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R^{41} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R^{41} seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-

Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C₃ bis C₂₀, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel -N(R⁴²)(R⁴³), worin R⁴² und R⁴³ die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Thienylamino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel -COR⁴⁴, worin R⁴⁴ die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R⁴⁴ seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C₃ bis C₂₀, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel -N(R⁴⁵)COR⁴⁶, worin R⁴⁵ die unter b) angegebene Bedeutung hat, R⁴⁵ Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C₃ bis C₂₀, Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R⁴⁶ vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel -N(R⁴⁷)COOR⁴⁸, worin R⁴⁷ und R⁴⁸ die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHCOOCH₃, -NHCOOC₂H₅, oder -NHCOOC₆H₅ genannt.

j) Die Gruppe der Formel -N(R⁴⁹)CON(R⁵⁰)(R⁵¹), worin R⁴⁹, R⁵⁰ und R⁵¹ die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel -NHSO₂R⁵², worin R⁵² die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel -SO₂R⁵³ oder -SOR⁵⁴, worin R⁵³ oder R⁵⁴ die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel -SO₂OR⁵⁵, worin R⁵⁵ die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R⁵⁵ seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel -CON(R⁵⁶)(R⁵⁷), worin R⁵⁶ und R⁵⁷ die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperidylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel -SO₂N(R⁵⁸)(R⁵⁹), worin R⁵⁸ und R⁵⁹ die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholysulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel -N=N-R⁶⁰, worin R⁶⁰ den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R⁶⁰ vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R⁶⁰ seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel -OCOR⁶¹, worin R⁶¹ die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R⁶¹ seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel -OCONHR⁶², worin R⁶² die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R⁶² seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

2. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide zu I mono-

decarboxyliert werden. Bevorzugte Decarboxylierungsmittel sind Metalle, am meisten bevorzugt wird Kupfer, insbesondere in Form von Kupferpulver, aber auch verschiedene Kupferlegierungen sind denkbar, insbesondere Legierungen mit Zink und mit Zinn.

3. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter Verwendung von Solvenzien vorgenommen wird. Bevorzugte Solvenzien sind aromatische Amine, hier insbesondere 3-Picolin.

4. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter erhöhter Temperatur vorgenommen wird. Bevorzugte Temperaturen sind 50 bis 350°C, am meisten bevorzugt werden Temperaturen zwischen 120 und 160°C.

5. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsverlauf nach 2 chromatographisch verfolgt wird, bevorzugt dünnenschichtchromatographisch.

6. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass unter 1 genannte Carbonsäuren aktiviert und dann zu Markierungszwecken eingesetzt werden. Bevorzugte Aktivierungsmethoden sind die Überführung der Carbonsäuren in die Carbonsäurehalogenide, insbesondere die Carbonsäurechloride, -bromide und -iodide, oder die Überführung in die Imidazole. Weitere Aktivierungsmethoden basieren auf der Verwendung von Carbodiimide, insbesondere Dicyclohexylcarbodiimid.

7. Verwendung der Substanzen nach 1 als Farbstoffe.

8. Verwendung der Substanzen nach 1 als Fluoreszenzfarbstoffe.

9. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyester, Polyethern, Polystyrol Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polyisopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren.

10. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Küpenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon).

11. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Beizenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon). Bevorzugte Salze zum beizen sind Aluminium-, Chrom- und Eisensalze.

12. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

13. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

14. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker ("Non-Impact-Printing").

15. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweis-papiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.

16. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Zusatz zu anderen Farben verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.

17. Anwendung der Farbstoffe von 1 zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen.

18. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.

19. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.

20. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.

21. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.

22. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.

23. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.

24. Anwendung der Farbstoffe von 1 für dekorative Zwecke.

25. Anwendung der Farbstoffe von 1 für künstlerische Zwecke.

26. Anwendung der Farbstoffe von 1 zu Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).

27. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361).

28. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.

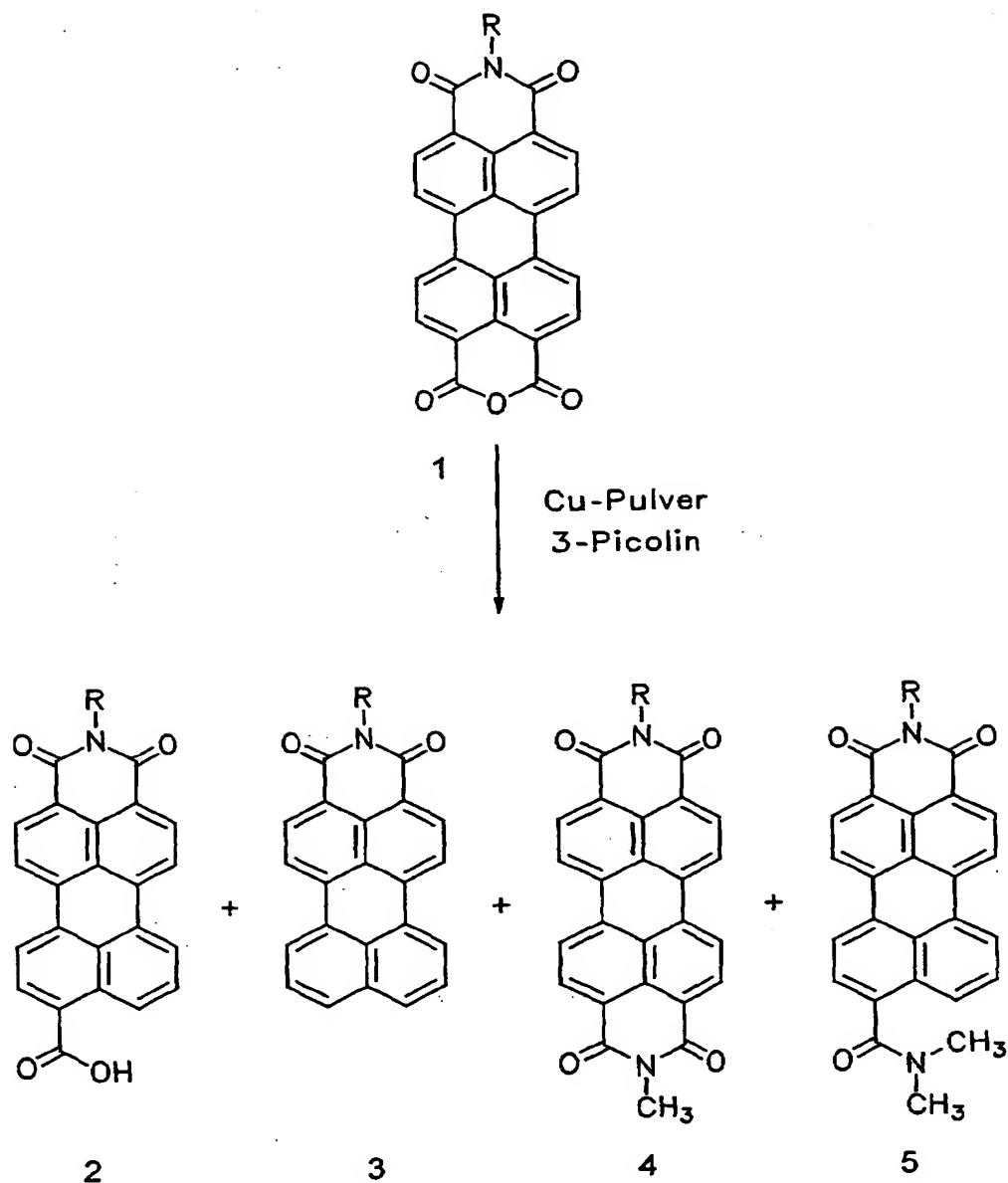
29. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.

30. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. hab. 1980, 28, 716).

31. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenzaktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6).

32. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
33. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
34. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
35. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.
36. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
37. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
38. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.
39. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunoassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
40. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
41. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.
42. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern.
43. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe in Farbstoff-Lasern als Q-Switch Schalter.
44. Anwendung der Farbstoffe von 1 als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifung von Laserlicht.
45. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Rheologieverbesserer.

Schema 1



1 - 9	R
a	CH(C ₆ H ₁₂) ₂
b	CH(C ₉ H ₁₉) ₂
c	2,5-Di- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₃

Schema 2



Schema 3

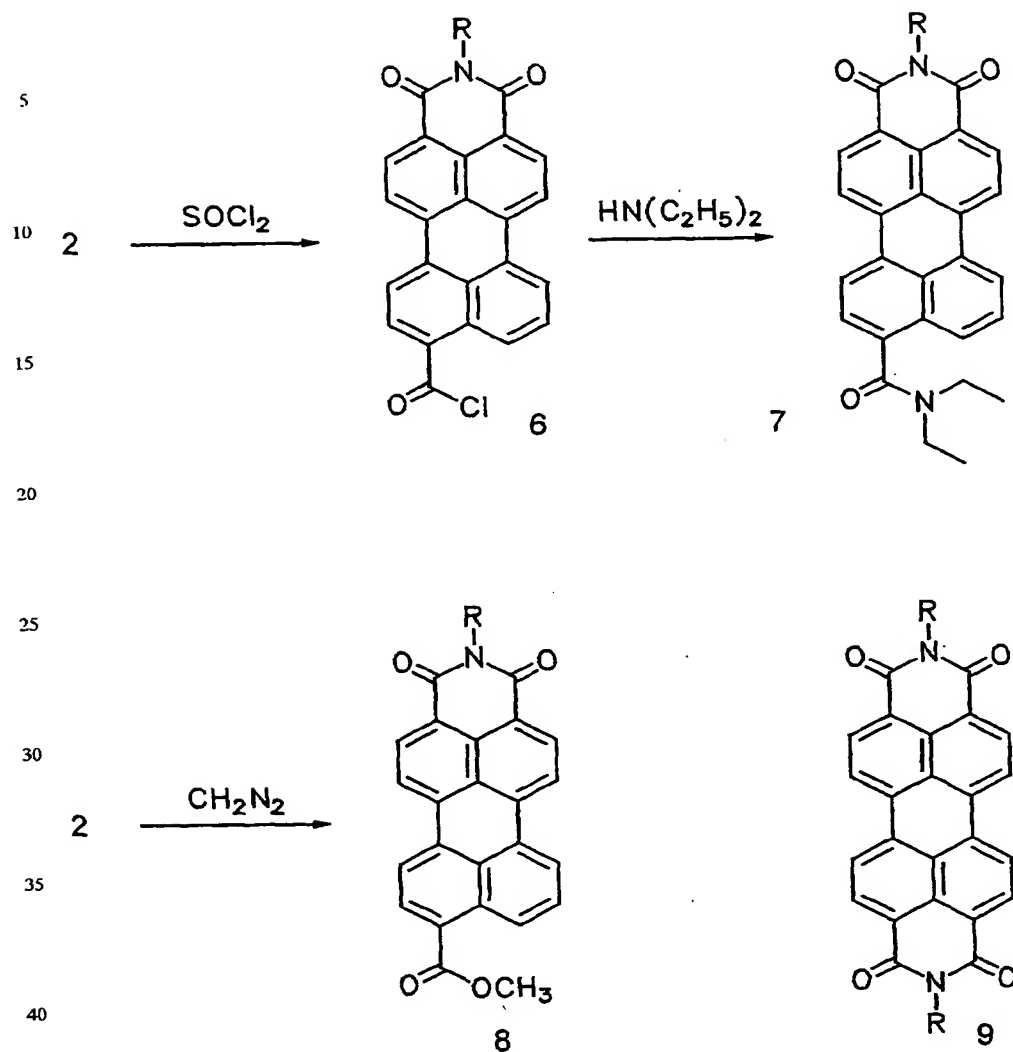


Tabelle 1

Synthese von 2a^[a]

Reaktion	Solvens	Reaktion	Ausb.			5
Zeit		Temperatur	1a	2a	3a	
[h]		[°C]		[%]		10
1	3-Picolin	Rückfl. (143)	5	50	11	
1.5	3-Picolin ^[b]	Rückfl. (143)	-	62	18	15
2	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	58	23	
3	3-Picolin ^[c]	Rückfl. (143)	-	42	28	
5	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	31	57	20
20	3-Picolin	Rückfl. (143)	-	6	65	
4	4-Picolin	Rückfl. (~150)	-	11	17	
3	2-Picolin	Rückfl. (~120)	95	-	-	25
5	Chinolin	190	58	-	33	
5	Chinolin ^[d]	190	50	-	42	30
20	Chinolin ^[d]	190	40	-	42	
4	3-Picolin ^[d]	Rückfl. (143)	30	-	2	35

(a) 0.17 mmol 1a und 1.0 mmol Kupferpulver in 5 ml Solvens. - (b) 2% 4 und 9% 5 wurden gebildet. - (c) 7% 4 und 7% 5 wurden gebildet. - (d) 1.38 mmol CuO an Stelle von Kupferpulver.

Bezugszeichenliste

Abb. 1.

[0018] Reaktionskinetische Analyse der Decarboxylierung von 1a (· · · , ▲) über 2a (⊗ · · ·) zu 3a (---, ♦) (Cu-Pulver, rückflussschendes 3-Picolin, Reaktionsbedingungen entsprechend der allgemeinen Vorschrift). Von links nach rechts relative Konzentrationen von 1a, 2a bzw. 3a.

Abb. 2.

[0019] UV/Vis Absorptionsspektren in Chloroform: von oben nach unten 9a (· · ·), 3a (⊗) und 2a (—). Korrigiertes Fluoreszenzspektrum von 2a (—) rechts.

Abb 3.

[0020] UV/Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 5a in Chloroform.

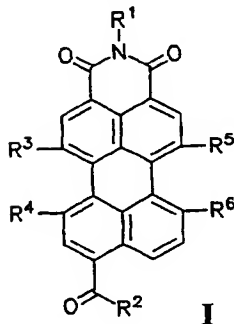
Schema 1

[0021] Synthese von 2a.

Schema 2

[0022] Schrittweise Decarboxylierung von 1a.

1. Perylenticarbonsäureimid-Derivate der allgemeinen Formel I,



in der R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sein können. R^1 bis R^6 steht für Wasserstoff oder ein bis sechs, vorzugsweise ein bis drei, Reste wie beispielsweise isocyclische aromatischen Reste. R^1 bis R^6 bedeutet dann jeweils vorzugsweise einen mono- bis tetracyclischen, insbesondere mono- oder bicyclischen Rest, wie Phenyl, Diphenyl, Naphthyl oder Anthryl. Bedeuten R^1 bis R^6 heterocyclischen aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische Reste. Diese Reste können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten. Beispiele von heterocyclischen aromatischen Resten sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furanyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Coumarinyl, Benzofuranlyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranlyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Benzopyridonyl, ortho-Sulfobenzimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazoliny, Chimimidyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazoliny, Chimimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazoliny, Chinazolonyl, Pyrimidyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxapyridinidyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isothiazolyl, Benzoxazolonyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Phthalimidyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die folgenden üblichen nicht wasserlöslich machenden Substituenten aufweisen, die auch R^1 bis R^2 bedeuten können, wie

a) Ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.
b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen oder Cycloalkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, $-OCOR^7$, $-OR^8$, $-OCOOR^9$, $-CON(R^{10})(R^{11})$ oder $-OCONHR^{12}$, worin R^7 bis R^{12} Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C_3 - bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 , C_6 , C_{12} , C_{15} , C_{16} , C_{20} und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R^7 bis R^{12} zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R^8 bis R^{13} einen 5–6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt, unverzweigt oder cyclisch sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} .

c) Die Gruppe $-OR^{13}$, worin R^{13} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 , C_6 , C_{12} , C_{15} , C_{16} , C_{20} , und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R^{13} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atomen haben. Als Beispiele von R^{13} seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloheptadecyl, Cyclooctadecyl, Cyclotetracosyl, Thienyl oder Pyranymethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel $-N(R^{14})(R^{15})$, worin R^{14} und R^{15} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele

seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylnundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Thienylamino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel -COR¹⁶, worin R¹⁶ die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R¹⁶ seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctadecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloheptadecyl, Cyclooctadecyl, Thieryl oder Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel-N (R¹⁷)COR¹⁸, worin R¹⁷ die unter b) angegebene Bedeutung hat, R¹⁸ Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl, Benzyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranilmethyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R¹⁶ vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetamino, N-Methylbenzoylamino, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel $-N(R^{19})COOR^{20}$, worin R^{19} und R^{20} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen $-NHCOOCH_3$, $-NHCOOC_2H_5$, oder $-NHCOOC_6H_5$ genannt.

j) Die Gruppe der Formel $-N(R^{21})CON(R^{22})(R^{23})$, worin R^{21} , R^{22} und R^{24} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

k) Die Gruppe der Formel $\text{-NHSO}_2\text{R}^{24}$, worin R^{24} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino.

l) Die Gruppen der Formel -SO₂R²⁵ oder -SOR²⁶, worin R²⁵ oder R²⁶ die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel $-SO_{20}R^{27}$, worin R^{27} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{28} seien genannt: Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, *o*-, *m*-, oder *p*-Chlorphenyl-, *o*-, *m*-, oder *p*-Methylphenyl-, 1- oder 2-Naphthyl-

n) Die Gruppe der Formel $-\text{CON}(\text{R}^{25})(\text{R}^{29})$, worin R^{28} und R^{29} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel $-SO_2N(R^{30})(R^{31})$, worin R^{30} und R^{31} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholysulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel $-N=N-R^{32}$, worin R^{32} den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R^{32} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R^{32} seien genannt: die Acetoacetylrid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder o-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel $-OCOR^{33}$ worin R^{33} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{33} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, *o*-, *zu*- oder *p*-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel -CONIR³⁴, worin R³⁴ die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R³⁴ seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

R¹ bis R⁶ können Wasserstoff und ein bis vier der folgenden Reste bedeuten

a) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom, Jod oder Fluor.

b) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht wasserlöslich machende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, -OCOR³⁵, -OR³⁶, -OCOOR³⁷, -CON(R³⁸)(R³⁹) oder -OCONHR⁴⁰, worin R³⁵ Alkyl, Aryl wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder -O-Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R³⁶, R³⁷ und R⁴⁰ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C₃- bis C₂₄-Cycloalkyl, bevorzugt C₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₆-, C₂₀- und C₂₄-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl sub-

stituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R^{38} und R^{39} zusammen mit jeweils einem der anderen Reste R^{35} bis R^{40} einen 5-6gliedrigen Ring oder auch Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Pyridin-, Pyrrol-, Furan- oder Pyranring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner heterocyclische aromatische Reste, wie z. B. die 2-Thienyl, 2-Benzoxazolyl-, 2-Benzthiazolyl-, 2-Benzimidazolyl-, 6-Benzimidazolonyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl-, 2-, 4-, oder 6-Chinoly- oder 1-, 3-, 4-, 6-, oder 8-Isochinolylreste. Enthalten die unter b) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 21, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} .

c) Die Gruppe $-OR^{39}$, worin R^{39} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes Phenyl, C_3 bis C_{24} -Cycloalkyl, bevorzugt C_5 -, C_6 -, C_{12} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{20} -, und C_{24} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten. In den Definitionen von R^{41} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl an C-Atome haben. Als Beispiele von R^{41} seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} , Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl oder Pyranylmethyl.

e) Die Cyanogruppe.

f) Die Gruppe der Formel $-N(R^{42})(R^{43})$, worin R^{42} und R^{43} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Amino, Methylamino, Dimethylamino, Ethylamino, Diethylamino, n-Propylamino, Di-n-propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Di-n-butylamino, sec-Butylamino, Di-sec-butylamino, tert-Butylamino, tert-Amylamino, n-Hexylamino, Di-n-hexylamino, 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino, n-Heptylamino, Di-n-heptylamino, n-Octylamino, Di-n-octylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, n-Undecylamino, n-Octadecylamino, Di-n-octadecylamino, n-Nonyl, Di-n-nonylamino, n-Decylamino, Di-n-decylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutylamino, Di-n-undecylamino, n-Dodecylamino, Di-n-dodecylamino, n-Octadecylamino, 1-Ethylpropylamino, 1-Propylbutylamino, 1-Butylpentylamino, 1-Pentylhexylamino, 1-Hexylheptylamino, 1-Heptyloctylamino, 1-Octylnonylamino, 1-Nonyldecylamino, 1-Decylundecylamino, 1-Ethylbutylamino, 1-Ethylpentylamino, 1-Ethylheptylamino, 1-Ethylnonylamino, Hydroxymethylamino, Dihydroxymethylamino, 2-Hydroxyethyl, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino, Trifluormethylamino, Trifluorethylamino, Cyanomethylamino, Methoxycarbonylmethylamino, Acetoxymethylamino, Benzylamino, Dibenzylamino, Phenylamino, Diphenylamino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m-, oder p-Methylphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclododecylamino, Cyclopentadecylamino, Cyclohexadecylamino, Cycloeicosanylamino, Cyclotetracosanylamino, Thienylamino oder Pyranylmethylamino, Piperidyl oder Morpholyl.

g) Die Gruppe der Formel $-COR^{44}$, worin R^{44} die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{44} seien genannt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} , Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl.

h) Die Gruppe der Formel $-N(R^{45})COR^{46}$, worin R^{45} die unter b) angegebene Bedeutung hat, R^{46} Wasserstoff, Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, 1-Ethylpropyl, 1-Propylbutyl, 1-Butylpentyl, 1-Pentylhexyl, 1-Hexylheptyl, 1-Heptyloctyl, 1-Octylnonyl, 1-Nonyldecyl, 1-Decylundecyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethylpentyl, 1-Ethylheptyl, 1-Ethylnonyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyanomethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl oder Cycloalkyl mit C_3 bis C_{20} , Phenyl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, beispielsweise o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclododecyl, Cyclopentadecyl, Cyclohexadecyl, Cycloeicosanyl, Cyclotetracosanyl, Thienyl, Pyranylmethyl, Benzyl oder Furfuryl. In den Definitionen von R^{46} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiel seien genannt: Acetylamin, Propionylamin, Butyrylamin, Benzoylamin, p-Chlorbenzoylamin, p-Methylbenzoylamin, N-Methylacetamin, N-Methylbenzoylamin, N-Succinimido, N-Phthalimido oder N-(4-Amino)phthalimido.

i) Die Gruppe der Formel $-N(R^{47})COOR^{48}$, worin R^{47} und R^{48} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen $-NHCOOCH_3$, $-NHCOOC_2H_5$, oder $-NHCOOC_6H_5$ genannt.

j) Die Gruppe der Formel $-N(R^{49})CON(R^{50})(R^{51})$, worin R^{49} , R^{50} und R^{51} die unter b) bzw. c) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido, oder N,N'-2',4'-Dimethylphenylureido.

ylureido.

k) Die Gruppe der Formel $\text{-NHSO}_2\text{R}^{52}$, worin R^{52} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Tolylsulfonylamino oder 2-Naphthylsulfonylamino

l) Die Gruppen der Formel $\text{-SO}_2\text{R}^{53}$ oder -SOR^{54} , worin R^{53} oder R^{54} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

m) Die Gruppe der Formel $\text{-SO}_2\text{OR}^{55}$, worin R^{55} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{55} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl, o-, m-, oder p-Methylphenyl, 1- oder 2-Naphthyl.

n) Die Gruppe der Formel $\text{-CON(R}^{56})(\text{R}^{57})$, worin R^{56} und R^{57} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-Naphthylcarbamoyl oder N-Piperdylcarbamoyl.

o) Die Gruppe der Formel $\text{-SO}_2\text{N(R}^{58})(\text{R}^{59})$, worin R^{58} und R^{59} die unter b) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morphylsulfamoyl.

p) Die Gruppe der Formel -N=N-R^{60} , worin R^{60} den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R^{60} vorkommendes Alkyl kann z. B. eine der unter b) als bevorzugt angegebene Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R^{60} seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o-, p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl- oder p-N,N-Dimethylaminophenyl-Reste.

q) Die Gruppe der Formel $\text{-(X'OR}^{61})$, worin R^{61} die unter b) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R^{61} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

r) Die Gruppe der Formel $\text{-(X'ONHR}^{62})$, worin R^{62} die unter a) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiel für R^{62} seien genannt: Methyl, Ethyl, Phenyl, o-, m-, oder p-Chlorphenyl.

2. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide zu I monodecarboxyliert werden. Bevorzugte Decarboxylierungsmittel sind Metalle, am meisten bevorzugt wird Kupfer, insbesondere in Form von Kupferpulver, aber auch verschiedene Kupferlegierungen sind denkbar, insbesondere Legierungen mit Zink und mit Zinn.

3. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter Verwendung von Solvenzien vorgenommen wird. Bevorzugte Solvenzien sind aromatische Amine, hier insbesondere 3-Picolin.

4. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Decarboxylierung nach 2 unter erhöhter Temperatur vorgenommen wird. Bevorzugte Temperaturen sind 50 bis 350°C, am meisten bevorzugt werden Temperaturen zwischen 120 und 160°C.

5. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsverlauf nach 2 chromatographisch verfolgt wird, bevorzugt dünnschichtchromatographisch.

6. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass unter 1 genannte Carbonsäuren aktiviert und dann zu Markierungszwecken eingesetzt werden. Bevorzugte Aktivierungsmethoden sind die Überführung der Carbonsäuren in die Carbonsäurehalogenide, insbesondere die Carbonsäurechloride, -bromide und -iodide, oder die Überführung in die Imidazole. Weitere Aktivierungsmethoden basieren auf der Verwendung von Carbodiimide, insbesondere Dicyclohexylcarbodiimid.

7. Verwendung der Substanzen nach 1 als Farbstoffe.

8. Verwendung der Substanzen nach 1 als Fluoreszenzfarbstoffe.

9. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Masse-Färbung von Polymeren. Beispiele sind Materialien aus Polyvinylchlorid, Celluloseacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyurethanen, Polyimiden, Polybenzimidazolen, Melaminharzen, Silikonen, Polyestern, Polyethern, Polystyrol Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polybutadien, Polychlorbutadien oder Polyisopren bzw. die Copolymeren der genannten Monomeren.

10. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Küpenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon).

11. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Beizenfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Naturstoffen. Beispiele sind Papier, Holz, Stroh, Leder, Felle oder natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Sisal, Hanf, Flachs oder Tierhaare (z. B. Roßhaar) und deren Umwandlungsprodukte wie z. B. die Viskosefaser, Nitratseide oder Kupferrayon (Reyon). Bevorzugte Salze zum beizen sind Aluminium-, Chrom- und Eisensalze.

12. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbmittel, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

13. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmentfarbstoffe, z. B. zur Färbung von Farben, Lacken und anderen Anstrichstoffen, Papierfarben, Druckfarben, Tinten und andere Farben für Mal- und Schreib-Zwecke.

14. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Pigmente in der Elektrophotographie: z. B. für Trockenkopiersysteme (Xerox-Verfahren) und Laserdrucker ("Non-Impact-Printing").

15. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Sicherheitsmarkierungs-Zwecke, wobei die große chemische und photochemische Beständigkeit und ggf. auch die Fluoreszenz der Substanzen von Bedeutung ist. Bevorzugt ist dies für Schecks, Scheckkarten, Geldscheine Coupons, Dokumente, Ausweis-papiere und dergleichen, bei denen ein besonderer, unverkennbarer Farbeindruck erzielt werden soll.

16. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Zusatz zu anderen Farben verwendet werden, bei denen eine bestimmte Farbnuance erzielt werden soll, bevorzugt sind besonders leuchtende Farbtöne.

17. Anwendung der Farbstoffe von 1 zum Markieren von Gegenständen zum maschinellen Erkennen dieser Gegenstände über die Fluoreszenz verwendet werden, bevorzugt ist die maschinelle Erkennung von Gegenständen zum Sortieren, z. B. auch für das Recycling von Kunststoffen.

18. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe für maschinenlesbare Markierungen verwendet werden, bevorzugt sind alphanumerische Aufdrucke oder Barcodes.
19. Anwendung der Farbstoffe von 1 zur Frequenzumsetzung von Licht verwendet werden, z. B. um aus kurzwelligem Licht längerwelliges, sichtbares Licht zu machen.
20. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Anzeigeelementen für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z. B. passive Anzeigeelemente, Hinweis- und Verkehrszeichen, wie Ampeln.
21. Anwendung der Farbstoffe von 1 in Tintenstrahldruckern, bevorzugt in homogener Lösung als fluoreszierende Tinte.
22. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Ausgangsmaterial für supraleitende organische Materialien.
23. Anwendung der Farbstoffe von 1 für Feststoff-Fluoreszenz-Markierungen.
24. Anwendung der Farbstoffe von 1 für dekorative Zwecke.
25. Anwendung der Farbstoffe von 1 für künstlerische Zwecke.
26. Anwendung der Farbstoffe von 1 zu Tracer-Zwecken, z. B. in der Biochemie, Medizin, Technik und Naturwissenschaft. Hierbei können die Farbstoffe kovalent mit Substraten verknüpft sein oder über Nebenvalenzen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen (Adsorption).
27. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in hochempfindlichen Nachweisverfahren (siehe C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher und H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361).
28. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Fluoreszenzfarbstoffe in Szintillatoren.
29. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in optischen Lichtsammelsystemen.
30. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenz-Solarkollektoren (siehe H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716).
31. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Fluoreszenzaktivierten Displays (siehe W. Greubel und G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6).
32. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Kaltlichtquellen zur lichtinduzierten Polymerisation zur Darstellung von Kunststoffen.
33. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Materialprüfung, z. B. bei der Herstellung von Halbleiterschaltungen.
34. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe zur Untersuchung von Mikrostrukturen von integrierten Halbleiterbauteilen.
35. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Photoleitern.
36. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in fotografischen Verfahren.
37. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Anzeige-, Beleuchtungs- oder Bildwandlersystemen, bei denen die Anregung durch Elektronen, Ionen oder UV-Strahlung erfolgt, z. B. in Fluoreszenzanzeigen, Braunschen Röhren oder in Leuchtstoffröhren.
38. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Teil einer integrierten Halbleiterschaltung, die Farbstoffe als solche oder in Verbindung mit anderen Halbleitern z. B. in Form einer Epitaxie.
39. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Chemilumineszenzsystemen, z. B. in Chemilumineszenz-Leuchtstäben, in Lumineszenzimmunoassays oder anderen Lumineszenznachweisverfahren.
40. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe als Signalfarben, bevorzugt zum optischen Hervorheben von Schriftzügen und Zeichnungen oder anderen graphischen Produkten, zum Kennzeichnen von Schildern und anderen Gegenständen, bei denen ein besonderer optischer Farbeindruck erreicht werden soll.
41. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern, bevorzugt als Fluoreszenzfarbstoffe zur Erzeugung von Laserstrahlen.
42. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe oder Fluoreszenzfarbstoffe in Farbstoff-Lasern.
43. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Farbstoffe in Farbstoff-Lasern als Q-Switch Schalter.
44. Anwendung der Farbstoffe von 1 als aktive Substanzen für eine nichtlineare Optik, z. B. für die Frequenzverdopplung und die Frequenzverdreifung von Laserlicht.
45. Anwendung der Farbstoffe von 1 als Rheologieverbesserer.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

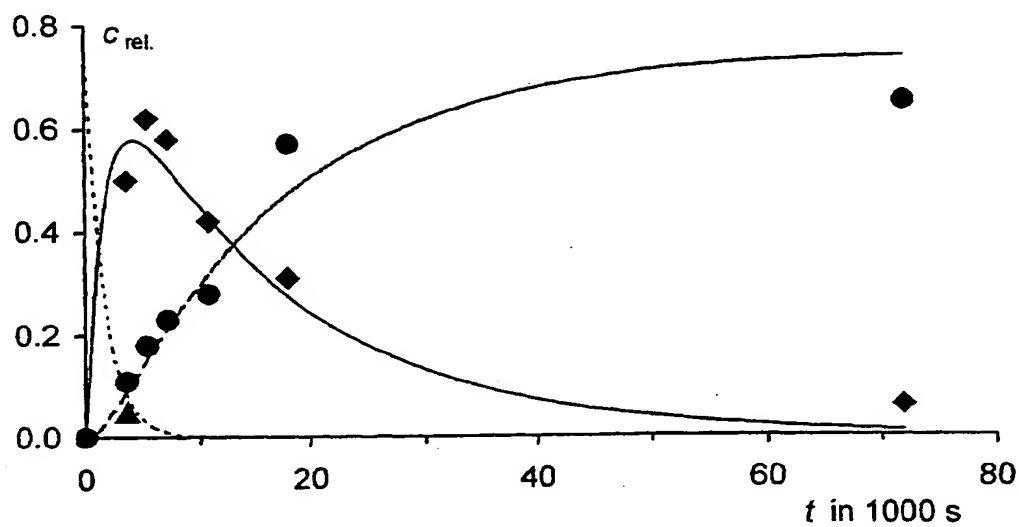


Abb. 1

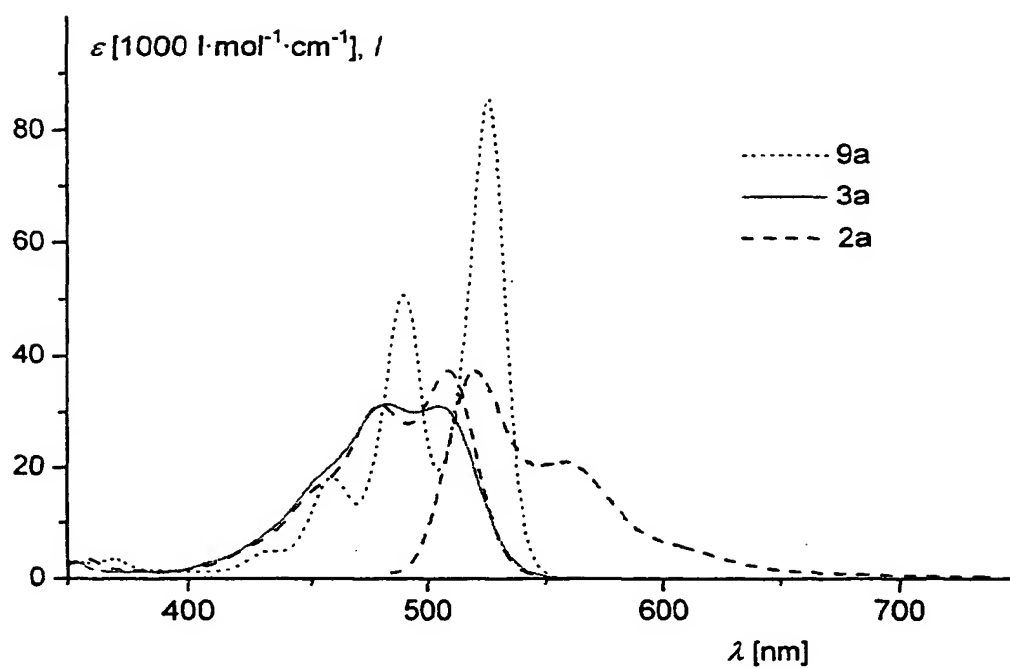


Abb. 2

<p>2002-692467/75</p> <p>A60 B04 D18 E23 F06 G02 J04 L03 (A35 D16 F09 G03 G05 G08)</p> <p>LANGHALS H</p> <p>2000.08.08 2000-1038672(+2000DE-1038672) (2002.05.29) C07D 22/1/18, 471/06</p> <p>New perylene tricarboxylic acid imide derivatives, useful as fluorescence dyes for dyeing natural and synthetic materials</p> <p>C2002-195864</p> <p>Addnl. Data: LANGHALS H, SUESSMEIER F</p>	<p>A(8-E3) B(6-D18, 12-K4) D(5-H9, 7-B) E(6-D18, 24-A5, 25-E1) F(3-F2, 3-F3, 3-F4, 3-F5, 3-F6, 3-F7, 3-F8, 3-F9, 3-F10, 3-F11, 3-F12, 3-F15, 3-F21, 3-F22, 3-F23, 3-F30) G(2-A3A, 6-C4, 6-G5) J(4-C2) L(3-J) .2</p>	<p>NOVELTY</p> <p>Perylene tricarboxylic acid imide derivatives (I) are new.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION</p> <p>Perylene tricarboxylic acid imide derivatives of formula (I) are new.</p>	<div data-bbox="609 772 927 1010"> <p>(I)</p> </div> <p>R₁-R₆ = H or a 1-6 membered ring including pyridyl, triazinyl, quinolyl, acridinyl or oxazolyl, and can be substituted by the following groups, which can also be R₁-R₆: (a) halo; (b) 1-21C alkyl or cycloalkyl, all optionally substituted; (c) OR₁₃; (d) CN; (e) N(R₁₄)(R₁₅); (f) COR₁₆; (g) N(R₁₇)COR₁₈; (h) N(R₁₉)COOR₂₀; (i) N(R₂₁)CON(R₂₂)(R₂₃); (j) NHSO₂R₂₄; (k) DE 10038672-A +</p>
--	---	---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

<p>SO₂R₂₅ or SO₂R₂₆; (l) SO₂R₂₇; (m) CON(R₂₈)(R₂₉); (n) SO₂N(R₃₀)(R₃₁); (o) N=NR₃₂; (p) OCOR₃₃; and (q) OCONHR₃₄;</p> <p>R₁₃ = H, alkyl, aryl, 3-24C cycloalkyl, (hetero)aryl, optionally substituted benzyl, phenyl, chlorophenyl, methylphenyl, naphthyl, cycloalkyl, thienyl, pyranylmethyl or furfuryl;</p> <p>R₁₄ and R₁₅ = as in (b);</p> <p>R₁₆ = as in (b);</p> <p>R₁₇ = as in (b);</p> <p>R₁₈ = H, alkyl, benzyl, phenyl, chlorophenyl, methylphenyl, naphthyl, cycloalkyl, thienyl, pyranylmethyl or furfuryl;</p> <p>R₁₉ and R₂₀ = as in (b);</p> <p>R₂₁-R₂₃ = as in (b) and (c);</p> <p>R₂₄ = as in (b);</p> <p>R₃₂ = the residue of a coupling component or phenyl optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl;</p> <p>R₂₅-R₃₁, and R₃₃ = as in (b);</p> <p>R₃₄ = as in (a);</p> <p>R₁-R₆ = can also be H, where 1-4 of them are as in (a)-(q). The full definitions including examples of substituents are given in the Definitions Field (Full Definitions).</p> <p>INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:</p>	<p>(A) a process in which perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid 3,4-anhydride-9,10-imide is monodecarboxylated to give a compound (I);</p> <p>(B) a process in which (I) is activated and used as a label.</p> <p><u>USE</u></p> <p>Used:</p> <p>(1) As a dye or fluorescence dye, in the batch dyeing of several natural and synthetic materials including PVC, cellulose acetate, polycarbonates, polyamides, polyurethanes, polyimides, polybenzimidazoles, melamine resins, silicones, polyesters, polyethers, polystyrene, PMMA, polyethylene, polypropylene, PVAc, polyacrylonitrile, polybutadiene, polychlorobutadiene and/or polyisoprene or their copolymers;</p> <p>(2) in electrophotography (for dry copying systems (i.e. Xerox process) and laser printer (non-impact printing);</p> <p>(3) for decoration and art;</p> <p>(4) as a rheology improver;</p> <p>(5) as vat dye or mordant dye for dyeing natural substances, e.g. paper, wood, straw, leather, skin or natural fibres such as cotton, wool, silk, jute, sisal, flax or animal hair or their conversion products</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AMERICAN

2002-692467/75	<p>such as viscose, nitrocellulose or rayon;</p> <p>(6) for coloring of paints, varnishes, and other painting materials, paper colors, printing colors, and other colors for drawing and writing purposes;</p> <p>(7) for security labeling purposes where chemical and photochemical stability is required and/or fluorescence is required;</p> <p>(8) preferably used for checks, credit/debit cards, money notes, documents, identity cards and such documents where an unmistakable color print has to be achieved;</p> <p>(9) may be added to other dyes to obtain other color tones or shade, especially luminous colors;</p> <p>(10) for marking materials so that they will be recognized by machines, e.g. for sorting materials or in recycling of synthetic materials;</p> <p>(11) for machine readable marks, e.g. alpha numerical prints or barcodes;</p> <p>(12) for changing the frequency of light, e.g. for generating visible light from light of short wavelength;</p> <p>(13) as signs, posters, notices, indicators, e.g. traffic lights, street signs, and in ink jet printing (preferably in a homogenous solution as a fluorescent dye);</p>	<p>(14) as superconducting organic materials, solid fluorescence label, as tracer, e.g. in biochemistry, medicine, engineering and science, where (I) may be covalently bound to the substrate or through subsidiary valence such as hydrogen bonding or hydrophobic interaction (adsorption);</p> <p>(15) as dyes in highly sensitive detection procedures (see C. Aubert, J. Fuenfschilling, I. Zschokke-Graenacher and H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361);</p> <p>(16) as fluorescent dyes in scintillators, in optical light collector systems, in fluorescence-solar collectors (see H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716). In fluorescence activated displays (see W. Greubel and G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6), as cold light sources for light induced polymerization in the synthesis of plastics, for examining materials e.g. in the synthesis of semiconductor switches, or for examination of microstructures of electronic parts for building integrated semiconductors;</p> <p>(17) in photoconductors and in photographical processes;</p> <p>(18) in Braun tubes or in luminous tubes, in integrated semi conductor switches, or as dyes with other semiconductors in the form of</p>
----------------	--	--

|DE 10038672-A+2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

• AVAILABLE ON

<p>epitaxy, in chemiluminescent tubes or in chemiluminescent detection processes, for optical enhancement of letters and signs in graphics or signals, and on sign boards;</p> <p>(19) for production of laser rays, or in fluorescent laser rays, or as a Q-Switch; and</p> <p>(20) as an active material in non-linear optics, e.g. for doubling frequencies or tripling frequencies of laser light.</p> <p>(All claimed).</p> <p><u>ADVANTAGE</u></p> <p>The fluorescence and solubility are good.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>Perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid 3,4-anhydride-9,10-imide (0,34 mmol), copper (130 mg) and 3-picoline (10 ml) were refluxed (143°C) for 1.5 hours. After completion of reaction (monitored using silica (chloroform)), the mixture was cooled, HCl (100 ml, 2N) added, filtered under vacuum and the residue washed with water, dried in air (90°C) and purified using column chromatography (silica gel, chloroform) to give 118 mg (62%) of a compound of formula (I):</p> <p>$R_1 = CH(C_6H_{12})_2$; $R_2 = OH$; and</p>	<p>$R_3-R_6 = H$.</p> <p>The product (I) was a carmine red powder with melting point 233-234°C.</p> <p><u>DEFINITIONS</u></p> <p>Full Definitions:</p> <p>$R_1-R_6 = H$ or 1-6 (preferably 3) groups, e.g. isocyclic aromatic groups, preferably mono- to tetracyclic groups, especially mono- or bicyclic groups such as phenyl, diphenyl, naphthyl or anthryl.</p> <p>When R_1-R_6 are heterocyclic aromatic groups, they are preferably mono- to tricyclic groups. These groups can be pure heterocyclic groups or a heterocyclic ring and one or more fused benzene groups. Examples of the heterocyclic aromatic groups are pyridyl, pyrimidyl, pyrazinyl, triazinyl, furanyl, pyrrolyl, thiophenyl, quinolyl, isoquinolyl, coumarinyl, benzofuranyl, benzimidazolyl, benzoxazol, dibenzofuranyl, benzothiofenyl, dibenzothiofenyl, indolyl, carbazolyl, pyrazolyl, imidazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, thiazolyl, indazolyl, benzothiazolyl, pyridazinyl, quinazolyl, quinoxalyl, phthalazinyl, phthalazindionyl, phthalimidyl, chromonyl, naphtholactamyl, benzopyridonyl, ortho-</p> <p>DE 10038672-A+I3</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AVAILABLE ON

2002-692467/5

sulfobenzimidyl, maleimidyl, naphtharidinyl, benzimidazolonyl, benzoxazolonyl, benzthiazolonyl, benzthiazolonyl, quinazolonyl, pyrimidyl, quinoxalonyl, phthalazonyl, dioxapyrimidinyl, pyridonyl, isoquinolonyl, isothiazolonyl, benzisoxazolyl, benzisothiazolyl, indazolonyl, acridonyl, quinazolinidonyl, benzoxazindionyl, benzoxazinonyl and phthalimidyl. The isocyclic and heterocyclic aromatic groups may be substituted by the following conventional groups which impart water insolubility, and which can also be R_1-R_5 : (a) halo, e.g. Cl, Br, I or F; (b) 1-21 (preferably 1-2, especially 1-8)C alkyl or cycloalkyl. These alkyl groups may be substituted by groups which impart water insolubility e.g. F, OH, CN, $OCOR_7$, OR_8 , $OCOOR_9$, $CON(R_{10})(R_{11})$ or $CONHR_{12}$; (c) OR_{13} ; (d) CN; (e) $N(R_{14})(R_{15})$; (f) COR_{16} ; (g) $N(R_{17})COR_{18}$; (h) $N(R_{19})COOR_{20}$; (i) $N(R_{21})CON(R_{22})(R_{23})$; (j) $NHSO_2R_{24}$; (k) SO_2R_{25} or SO_2R_{26} ; (l) SO_2R_{27} ; (m) $CON(R_{28})(R_{29})$; (n) $SO_2N(R_{30})(R_{31})$; (o) $N=N-R_{32}$; (p) $OCOR_{33}$; and (q) $CONHR_{34}$.

R_7-R_{12} = alkyl (sic) or aryl (e.g. naphthyl); benzyl (optionally

substituted by halo, alkyl or O-alkyl) or heterocyclyl; H; alkyl (optionally substituted by CN or OH), 3-24 (preferably 5, 6, 12, 15, 16, 20 or 24)C cycloalkyl, aryl or heteroaryl, especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl);

R_7-R_{12} = may each together with one of R_8-R_{13} form a 5-6 membered ring or heterocyclic ring such as pyridine, pyrrole, furan or pyran. Other substituents for alkyl include mono- or dialkyl amino, aryl (e.g. naphthyl, especially phenyl optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl), or heteroaryl e.g. 2-thienyl, 2-benzoxazolyl-, 2-benzthiazolyl, 2-benzimidazolyl, 6-benzimidazolonyl, 2-, 3- or 4-pyridinyl, 2-, 4-, or 6-quinolyl or 1-, 3-, 4-, 6-, or 8-isoquinolyl. When the substituents in (b) contain alkyl groups, these are optionally cyclic and are preferably 1-21 (more preferably 1-12, especially 1-8 and particularly 1-4C. Examples of unsubstituted alkyl are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-

DE 10038672-A+4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/23/00

<p>undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1-hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl, 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl or benzyl or 3-20C cycloalkyl;</p> <p>R₁₃ = H, alkyl, aryl (e.g. naphthyl or especially unsubstituted phenyl), 3-24 (preferably 5-, 6-, 12-, 15-, 16-, 20-, or 24)C cycloalkyl, aryl or heteroaryl, especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl). Alkyl groups in R₁₃ have the same number of carbon atoms as in (b). Examples of R₁₃ are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1-hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl, 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl, benzyl, phenyl, o-, m- or p-chlorophenyl, o-, m-, or p-methylphenyl, 1- or 2-naphthyl, cyclopentyl, cyclohexyl,</p>	<p>cyclododecyl, cyclopentadecyl, cyclohexadecyl, cycloeoicosanyl, cyclotetracosanyl, thienyl or pyranylmethyl;</p> <p>R₁₄ and R₁₅ = have the same meaning as in (b). Examples of NR₁₄R₁₅ are amino, methylamino, dimethylamino, ethylamino, diethylamino, n-propylamino, di-n-propylamino, isopropylamino, n-butylamino, di-n-butylamino, sec-butylamino, di-sec-butylamino, tert-butylamino, tert-butylamino, n-hexylamino, di-n-hexylamino, 1,1,3,3-tetramethylbutylamino, n-heptylamino, di-n-heptylamino, n-octylamino, di-n-octylamino, n-nonyl, di-n-nonylamino, n-decylamino, di-n-decylamino, n-undecylamino, di-n-undecylamino, n-dodecylamino, di-n-dodecylamino, n-octadecylamino, 1-ethylpropylamino, 1-propylbutylamino, 1-butylpentylamino, 1-pentylhexylamino, 1-hexylheptylamino, 1-heptyloctylamino, 1-octylnonylamino, 1-nonyldecylamino, 1-decylundecylamino, 1-ethylbutylamino, 1-ethylpentylamino, 1-ethylheptylamino, ethylnonylamino, hydroxymethylamino, dihydroxymethylamino, 2-hydroxyethyl, N,N-bis(2-</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REARIE CO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AVAILABLE ON

<p>are: acetylamino, propionylamino, butyrylamino, benzoylamino, p-chlorobenzoylamino, p-methylbenzoylamino, N-methylacetamino, N-methylbenzoylamino, N-succinimido, N-phthalimido or N-(4-amino)phthalimido;</p> <p>R₁₉ and R₂₀ = have the same meaning as under (b) or (c). Examples of N(R₁₉)COOR₂₀ are NHCOOCH₃, NHCOOC₂H₅ or NHCOC₆H₅;</p> <p>R₂₁-R₂₃ = have the same meaning as in (b) or (c). Examples are: ureido, N-methylureido, N-phenylureido, or N,N'-2',4'-dimethylphenylureido;</p> <p>R₂₄ = has the same meaning as under (b). Examples are: methylsulfonylamino, phenylsulfonylamino, p-tolylsulfonylamino or 2-naphthylsulfonylamino;</p> <p>R₂₅ or R₂₆ = have the same meaning as under (b). Examples are: methylsulfonyl, ethylsulfonyl, phenylsulfonyl, 2-naphthylsulfonyl, phenylsulfoxidyl;</p> <p>R₂₇ = has the same meaning as under (b). Examples of R₂₇ are p-methylphenyl, or 1- or 2-naphthyl;</p> <p>R₂₈ and R₂₉ = have the same meaning as in (b). Examples are carbamoyl, N-methylcarbamoyl, N-ethylcarbamoyl, N-phenylcarbamoyl, N,N-dimethylcarbamoyl, N-methyl-N-phenylcarbamoyl, N-1-naphthylcarbamoyl or N-</p>	<p>piperidylcarbamoyl;</p> <p>R₃₀ and R₃₁ = have the same meaning as in (b). Examples are sulfamoyl, N-methylsulfamoyl, N-ethylsulfamoyl, N-phenylsulfamoyl, N-methyl-N-phenylsulfamoyl or N-morpholylsulfamoyl;</p> <p>R₃₂ = the residue of a coupling component or phenyl optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl. Examples of alkyl in R₃₂ preferably have the same number of carbon atoms as in (b). Examples for R₃₂ are: acetoacetyl-, pyrazolyl-, pyridonyl-, o-, p-hydroxyphenyl-, o-hydroxynaphthyl-, p-aminophenyl- or p-N,N-dimethylaminophenyl;</p> <p>R₃₃ = has the same meaning as in (b). Examples for R₃₃ are: methyl ethyl, phenyl, o-, m- or p-chlorophenyl; and</p> <p>R₃₄ = has the same meaning as in (a). Examples for R₃₄ are methyl, ethyl, phenyl, o-, m-, or p-chlorophenyl.</p> <p>Preferred Definitions:</p> <p>R₁-R₆ = H or 1-4 of the following substituents: (1) halo, e.g. Cl, Br, F or I; (2) 1-21 (preferably 1-21, more preferably 1-12, especially 1-8, particularly 1-4) C alkyl, where alkyl may be substituted by groups which impart water insolubility such as F, OH, cyano, OCOR₃₅, OR₃₆, OCOOR₃₇, CON(R₃₈)R₃₉ or</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO

RELEASABLE CO

<p>2002-692467/5</p>	<p> OCONHR₄₀; (3) OR₃₉; (4) CN; (5) NR₄₂R₄₃; (6) COR₄₄; (7) N(R₄₅)COR₄₆; (8) N(R₄₇)COOR₄₈; (9) NR₄₉CON(R₅₀)(R₅₁); (10) NHSO₂R₅₂; (11) SO₂R₅₃ or SOR₅₄; (12) SO₂OR₅₅; (13) CON(R₅₆)(R₅₇); (14) SO₂N(R₅₈)(R₅₉); (15) N=N-R₆₀; (16) OCOR₆₁; and (17) OCONHR₆₂; R₃₅ = alkyl, aryl (e.g. naphthyl), or unsubstituted or halo, alkyl, or O-alkyl substituted benzyl or a heterocyclyl; R₃₆, R₃₇, R₄₀ = H, alkyl (optionally substituted by cyano or hydroxy) or 3-24C (preferably 5, 6, 12, 15, 16, 20 or 24) C cycloalkyl; aryl or heteroaryl, especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl); R₃₈ or R₃₉ together with one of R₃₅-R₄₀ a 5 or 6- membered ring which may also be heterocyclyl such as pyridine-, pyrrol-, furan- or pyran- ring. Further substituents on the alkyl groups are mono- or dialkylamino, aryl (e.g. naphthyl or especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl)), or heterocyclic aromatic residue, e.g. 2-thienyl, 2-benzoxazolyl-, 2-benzthiazolyl-, 2-benzimidazolyl-, 6-benzimidazolonyl-, 2-, 3- or 4-pyridinyl-, 2-, 4-, or 6-quinolyl- or 1-, 3-, 4-, 6-, or 8-isoquinolyl. When the substituents in (b) contain alkyl, these contain 1-21 (preferably 1-12, especially 1-8, </p>
	<p> particularly 1-4) C. Examples of unsubstituted alkyl groups are methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl n-undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1-hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl or benzyl or 3-20C cycloalkyl; R₃₉ = H, alkyl, aryl (e.g. naphthyl or especially unsubstituted phenyl or 3-24C (preferably 5, 6, 12, 15, 16, 20 or 24) C cycloalkyl; aryl or heteroaryl, especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl); Alkyl in R₄₁+preferably the same number of carbon atoms as in (b). Examples of R₄₁ are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1- </p>

[DE 10038672-A+/8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AVAILABLE ON

<p>hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl or benzyl or 3-20C cycloalkyl, phenyl, o-, m- or p-chlorophenyl, o-, m-, or p-methylphenyl, o-, m-, or p-naphthyl, 1- or 2-naphthyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclododecyl, cyclopentadecyl, thienyl or pyranylmethyl; R₄₂ and R₄₃ have the same meaning as in (b). Examples are: amino, methylamino, dimethylamino, ethylamino, diethylamino, n-propylamino, di-n-propylamino, isopropylamino, n-butylamino, di-n-butylamino, sec-butylamino, di-sec-butylamino, tert-butylamino, tert-amylamino, n-hexylamino, di-n-hexylamino, 1,1,3,3-tetramethylbutylamino, n-heptylamino, di-n-octylamino, di-n-octylamino, n-nonyl, di-n-nonylamino, n-decylamino, di-n-decylamino, n-undecylamino, di-n-undecylamino, n-dodecylamino, di-n-dodecylamino, n-octadecylamino, 1-ethylpropylamino, 1-propylbutylamino, 1-butylpentylamino, 1-pentylhexylamino, 1-hexylheptylamino, 1-heptyloctylamino, 1-octylnonylamino, 1-nonyldecylamino, 1-decylundecylamino, 1-ethylbutylamino, 1-ethylpentylamino, 1-ethylheptylamino, 1-ethylnonylamino, hydroxymethylamino, dihydroxymethylamino, 2-</p>	<p>hydroxyethyl, N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino, trifluoromethylamino, trifluoroethylamino, cyanomethylamino, methoxycarbonylmethylamino, acetoxymethylamino, benzylamino, dibenzylamino, phenylamino, diphenylamino, o-, m- or p-chlorophenylamino, o-, m-, or p-methylphenylamino, 1- or 2-naphthylamino, cyclopentylamino, cyclohexylamino, cyclododecylamino, cyclopentadecylamino, cyclohexadecylamino, cycloeoicosanylamino, cyclotetracosanylamino, thienylamino or pyranylmethylamino, piperidyl or morpholyl; R₄₄ = the same meaning as in (a). Examples of R₄₄ are: methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1-hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl, 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl or benzyl or 3-20C cycloalkyl, phenyl, o-, m- or p-chlorophenyl, o-, m-, or p-methylphenyl, 1- or 2-naphthyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclododecyl, cyclopentadecyl,</p>
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

... AVAILABLE CO.

2002-692467/75

cyclohexadecyl, cycloheicosanyl, cyclotetracosanyl, thienyl, pyranilylmethyl, benzyl or furfuryl;
 R_{45} = has the same meaning as in (b). Examples of R_{45} are H, alkyl, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, tert-amyl, n-hexyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-heptyl, n-octyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-octadecyl, 1-ethylpropyl, 1-propylbutyl, 1-butylpentyl, 1-pentylhexyl, 1-hexylheptyl, 1-heptyloctyl, 1-octylnonyl, 1-nonyldecyl, 1-decylundecyl, 1-ethylbutyl, 1-ethylpentyl, 1-ethylheptyl, 1-ethylnonyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, trifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, cyanomethyl, methoxycarbonylmethyl, acetoxymethyl or benzyl or 3-20C cycloalkyl, especially phenyl (optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl), e.g. o-, m- or p-chlorophenyl, o-, m-, or p-methylphenyl, 1- or 2-naphthyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cyclododecyl, cyclopentadecyl, cyclohexadecyl, cycloheicosanyl, cyclotetracosanyl, thienyl, pyranilylmethyl, benzyl or furfuryl;

Alkyl in R_{46} = has the same number of C atoms as in (b). Examples are: acetylamino, propionylamino, butyrylamino, benzoylamino, p-chlorobenzoylamino, p-

methylbenzoylamino, N-methylacetamino, N-methylbenzoylamino, N-succinimido, N-phthalimido or N-(4-amino)phthalimido;
 R_{47} and R_{48} = have the same meaning as in (b) and (c). Examples are NHCOOCH_3 , $\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ or $\text{NHCOOC}_6\text{H}_5$;
 R_{49} - R_{51} = have the same meaning as under (b) or (c). Examples are: ureido, N-methylureido, N-phenylureido, or $\text{N,N}',2',4'$ -dimethylphenylureido;

R_{52} = has the same meaning as in (b). Examples are:

methylsulfonylamino, phenylsulfonylamino, p-tolylsulfonylamino or 2-naphthylsulfonylamino;

R_{53} or R_{54} = has the same meaning as in (b). Examples are:

methylsulfonyl, ethylsulfonyl, phenylsulfonyl, 2-naphthylsulfonyl or phenylsulfoxidyl;

R_{55} = has the same meaning as in (b). Examples of R_{55} are: methyl, ethyl, phenyl, o-, m-, or p-chlorophenyl, o-, m-, or p-methylphenyl, or 1- or 2-naphthyl;

R_{56} and R_{57} = have the same meaning as in (b). Examples are carbamoyl, N-methylcarbamoyl, N-ethylcarbamoyl N-

DE 10038672-A+10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

UNRELEASABLE COPY

phenyl/carbamoyl, N,N-dimethyl/carbamoyl, N-methyl-N-phenyl/carbamoyl, N-1-naphthyl/carbamoyl or N-piperidyl/carbamoyl;

R₅₈ and R₅₉ = have the same meaning as in (b). Examples are:

sulfamoyl, N-methylsulfamoyl, N-ethylsulfamoyl, N-phenylsulfamoyl, N-methyl-N-phenylsulfamoyl or N-morphylsulfamoyl;

R₆₀ = the residue of a coupling component or phenyl optionally substituted by halo, alkyl or O-alkyl. Alkyl in R₆₀ preferably has the same number of carbon atoms as in (b). Examples for R₆₀ are: acetoacetyl, pyrazolyl, pyridonyl, o-, p-hydroxyphenyl, o-hydroxynaphthyl, p-aminophenyl or p-N,N-dimethylaminophenyl;

R₆₁ = has the same meaning as in (b). Examples for R₆₁ are: methyl, ethyl, phenyl, o-, m- or p-chlorophenyl; and

R₆₂ = has the same meaning as in (a). Examples of R₆₂ are: methyl, ethyl, phenyl, o-, m-, or p-chlorophenyl.

N.B. R₄₁ is defined but does not appear in the formulae or list of definitions.

TECHNOLOGY FOCUS

Metallurgy - Preferred Processes: In (A): the process is conducted

using metals, especially copper (particularly powdered copper or copper alloy) as the decarboxylating agent. The copper alloys are especially alloys with zinc and tin.

Organic Chemistry - Preferred Processes: The decarboxylation process is conducted in a solvent (preferably aromatic amines, especially 3-picoline) and with heating, preferably at 50-350 (especially 120-160)°C. The process is monitored chromatographically, preferably using thin layer chromatography.

In (B), (I) is activated by converting into the carboxylic acid halide, especially carboxylic acid chloride, bromide or iodide, or by converting (I) into the imidazolidine. Other activation methods used are based on the use of carbodiimide, especially dicyclocarbodiimide. (20pp2522DwgNo.0/2)

NOT AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

2025-06-17 10:10:10

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)